

IAP20 Rec'd PCT/PTO 23 JAN 2006

---

Acetale, ihre Verwendung als Riechstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

---

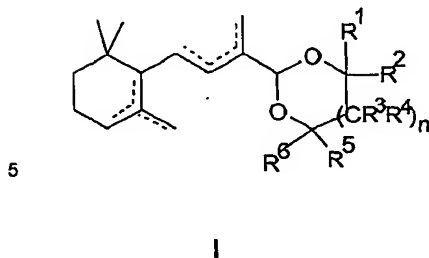
Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Acetale und Acetalmischungen, deren Verwendung als Riechstoff, entsprechende Produkte sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Wegen der im allgemeinen unzureichenden Verfügbarkeit vieler natürlicher Riechstoffkomponenten, der notwendigen Anpassung an wechselnde modische Geschmacksrichtungen sowie dem ständig steigenden Bedarf an neuen Riechstoffen, die allein oder in Form von Kompositionen wertvolle Duftstoffe bzw. Parfüms mit interessanten Duftnoten darstellen, besteht auch weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Verbindungen mit wertvollen Riechstoffqualitäten. Gesucht sind insbesondere neue Riechstoffe, die über ihre geruchlichen Eigenschaften hinaus zusätzliche

- 2 -

positive Sekundäreigenschaften, wie z.B. höhere Stabilität, höhere Ausgiebigkeit, besseres Haftungsvermögen usw. aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einem ersten Aspekt Acetale der Formel I



wobei

die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl sind,

10

n = 0 oder 1 ist und

am Ort einer gestrichelt dargestellten Linie zwischen zwei C-Atomen eine Einfachbindung oder Doppelbindung vorliegt,

wobei eine gegebenenfalls vorhandene Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist,

15

mit der Maßgabe, dass

- die Zahl der Doppelbindungen, an denen ein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist

- 3 -

- die Zahl der Doppelbindungen, an denen kein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist.

Es können also insgesamt zwei Doppelbindungen vorhanden sein, von denen die eine dem aliphatischen Ring zugeordnet ist (Doppelbindung  
5 im Ring bzw.  $=CH_2$  am Ring) und die andere nicht dem Ring zugeordnet ist (kein C-Atom des aliphatischen Rings ist an dieser Doppelbindung beteiligt; Doppelbindung liegt in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette oder die Kette trägt einen Substituenten  $=CH_2$ ). Falls eine Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der  
10 Acetal-Gruppe verbindenden Kette vorhanden ist, ist diese Doppelbindung wahlweise E- oder Z-konfiguriert. Formel I gibt somit keinen Hinweis zur E- oder Z-Konfiguration einer solchen Doppelbindung; die gewählte zeichnerische Darstellung wurde lediglich aus Gründen der Übersichtlichkeit gewählt und umfasst inhaltlich jeweils sämtliche möglichen  
15 Isomeren, Diastereomeren und Enantiomeren, insbesondere alle möglichen E- oder Z-Isomeren bei Vorhandensein einer Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette.

Die erfindungsgemäßen Acetale sind insbesondere zur Verwendung als  
Riechstoffe geeignet, die in Parfümierungen eingesetzt werden können.  
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen überraschenderweise fruchtig-süße Geruchseigenschaften, wobei insbesondere Pflaumen- und Feigen-Noten dominieren. Zudem weisen die erfindungsgemäßen Acetale insbesondere in alkalischen und in oxidierenden Medien eine überraschend hohe, ganz hervorragende Stabilität auf. Insbesondere  
25 wegen dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Acetale in hervorragendem Maße für die Verwendung als Riechstoffe, und zwar insbesondere, wenn sie in einer Riechstoffmischung oder einem Parfüm bzw. einem parfümierten Produkt eingesetzt werden, die bzw. das einen pH > 7 besitzt und/oder oxidierend wirkt.

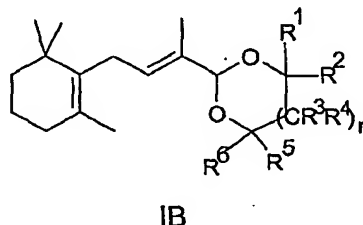
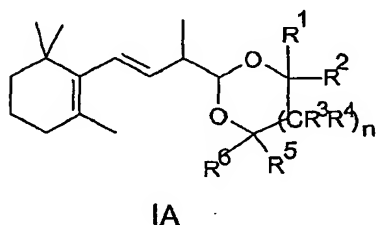
- 4 -

Aus dem Stand der Technik sind keine Geruchsbeschreibungen zu Verbindungen bekannt, die mit den erfindungsgemäßen Acetalen strukturell eng verwandt sind. Zum Aldehyd 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, der als Edukt bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Acetale eingesetzt werden kann (siehe unten) und von der Symrise GmbH & Co. KG unter der Bezeichnung „Boronal“ vertrieben wird, wird folgende Geruchsbeschreibung angegeben: Floral, mit Veilchen-Akzenten und Nuancen von Heu, Kleie, Leder und Holz.

Die vielleicht auch noch als strukturell ähnlich zu bezeichnende Verbindung Beta-Ionon wird in K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001 wie folgt beschrieben: An Cedernholz erinnernd, Veilchen in der Verdünnung. Allgemein wird Beta-Ionon als Veilchenriechstoff gesehen: Veilchen, irishaft, mit Cedernholznuancen.

Die erfindungsgemäßen Acetale besitzen somit Geruchseigenschaften, die mit denen des Boronal und des Beta-Ionon nicht verwandt sind.

Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Acetalen die Reste  $R^1 - R^6$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Acetale der nachfolgenden Formel IA oder IB



wobei die jeweilige Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist. Hinsichtlich der bevorzugten Bedeutung der Reste  $R^1 - R^6$  gilt dabei das zuvor Gesagte.

Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Acetale 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan.

Die letztgenannten, besonders bevorzugten Acetale und andere erfindungsgemäße Acetale lassen sich durch Acetalisierung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal herstellen. Erfindungsgemäße Acetale, die auf diese Weise erhalten werden können, sind besonders bevorzugt. Hinsichtlich der bevorzugten Bedeutung der Reste  $R^1 - R^6$  und hinsichtlich der Konfiguration der Doppelbindung gilt dabei wieder das zuvor Gesagte.

Die besonders bevorzugten Acetale der Formeln IA und IB weisen Geruchsnoten auf, die einander ähneln, wobei jedoch die Verbindung der Formel IA insgesamt stärker und ausdrucksvoller als die Verbindung der Formel IB wirkt. Das Acetal der Formel IA ist deshalb besonders bevorzugt.

Die Erfindung betrifft auch Mischungen von zwei oder mehr erfindungsgemäßen Acetalen, wobei sämtliche Ausführungen zu besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Acetalen auch hinsichtlich der Mischungen zutreffen. Insbesondere bevorzugt sind Acetalmischungen, in denen zumindest für zwei vorhandene Acetale die Reste  $R^1 - R^6$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl sind. Ferner bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, in denen zumindest zwei der darin enthaltenen erfindungsgemäßen Acetale den Formeln IA bzw. IB entsprechen.

Ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung, die 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan umfasst.

Sofern in einer erfindungsgemäßen Mischung Isomere der Formeln IA und IB nebeneinander vorliegen, ist es wegen der bevorzugten Ge-

ruchsnoten der Verbindungen der Formel IA bevorzugt, dass der Anteil an dem oder den Isomeren der Formel IA größer ist als der Anteil an dem oder den Isomeren der Formel IB.

Liegen in einer erfindungsgemäßen Mischung 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan nebeneinander vor, so liegt dementsprechend vorteilhafterweise das 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan in größerer Menge vor.

Die erfindungsgemäßen Acetale sowie deren Mischungen lassen sich nach an sich bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie erhalten. Vorteilhaft ist es, von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal auszugehen und diese Verbindung durch Umsetzung mit einem aliphatischen 1,2- oder 1,3-Diol unter Säurekatalyse und Wasserabscheidung in das entsprechende erfindungsgemäße Acetal zu überführen. Die Substituenten am 1,2- oder 1,3-Diol bestimmen dabei, welche Bedeutung die Gruppen  $R^1 - R^6$  in der Formel I besitzen. Bei der genannten Reaktionsführung wird das gebildete Wasser vorteilhafterweise durch Destillation abgetrennt, insbesondere durch eine azeotrope Destillation und bevorzugt mittels einer azeotropen Destillation unter Verwendung eines Schleppmittels, um auf diese Weise eine hohe Produktausbeute zu erreichen. Als Schleppmittel sind insbesondere inerte Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Cyclohexan oder *n*-Pentan geeignet.

Erfindungsgemäße Mischungen von Acetalen der Formeln IA und IB lassen sich durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen oder im Wege einer Umisomerisierung in unterschiedlichen Mengenverhältnissen herstellen.

Beispielsweise resultiert bei der Umsetzung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal mit Ethylenglykol in Toluol ein Isomerenverhältnis für IA/IB von 6,5:1; wegen der Verwendung von Ethylenglykol entspricht hierbei die Verbindung IA 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-

- 7 -

trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]-1,3-Dioxolan, und die Verbindung IB entspricht 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]-1,3-Dioxolan. Hingegen resultiert bei der Umsetzung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal mit Ethylenglykol in Cyclohexan ein Isomerenverhältnis für IA/IB von nur 2:1. Vgl. hierzu auch die Beispiele 1a) und 1c) weiter unten.

Auch die eingesetzte Menge an saurem Katalysator beeinflusst das Isomerenverhältnis; vgl. die Beispiele 1a) und 1b) weiter unten.

Durch Erhitzen eines Isomerengemisches mit einem hohen Anteil an einem Acetal der Formel IB und einem niedrigeren Anteil an einem Acetal der Formel IA mit p-Toluolsulfonsäure in Toluol kann beispielsweise im Wege der Umisomerisierung eine Verschiebung des Isomerenverhältnisses IA/IB von z. B. 1:2 zu 10:1 erreicht werden, d. h. zugunsten des Acetals der Formel IA; vgl. hierzu das Beispiel 1e) weiter unten. Abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen sind auch andere Umisomerisierungen möglich.

Die erfindungsgemäßen Acetale oder eine erfindungsgemäße Mischung von zwei oder mehr Acetalen kann, wie bereits erwähnt, in hervorragender Weise als Riechstoff oder zur Herstellung einer Riechstoffmischung oder eines Parfüms eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Acetale oder Mischungen können auch vorteilhaft in Produkten enthalten sein, die einen Träger oder ein Substrat sowie eine damit in direkten Kontakt stehende sensorisch wirksame Menge des erfindungsgemäßen Acetals oder der erfindungsgemäßen Mischung von zwei oder mehr Acetalen umfasst.

Bevorzugte erfindungsgemäße Produkte sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: alkoholischen Parfüms, Körperpflegeprodukten und im Haushalt zu verwendenden Reinigungs- oder Pflegeprodukten. Dabei sind die Körperpflegeprodukte vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Seifen, Duschgelen, Shampoos, Badezusätzen,

Hautcremes, Körperlotionen und Deodorantien, und die Reinigungsmittel sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Waschmitteln, Wäscheweichspülern, Raumluftverbesserern und Reinigern.

Die erfindungsgemäßen Acetale und die erfindungsgemäßen Mischungen lassen sich mit anderen Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen kombinieren.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen die erfindungsgemäßen Acetale vorteilhaft kombiniert werden können, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4<sup>rd</sup>. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001.

Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos -Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoesresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam ; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos-Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaska-



rillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Steranisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolu-  
 15 balsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl, sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;

20 Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe

der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. 3-Caren;  $\alpha$ -Pinen;  $\beta$ -Pinen;  $\alpha$ -Terpinen;  $\gamma$ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

25 der aliphatischen Alkohole wie z. B.

Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-

- 10 -

Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z. B.

Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal;  
5 Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z. B.

10 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z. B.; 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-  
15 Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B.; 2-Nonensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 2,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

20 der aliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)-  
25 und (Z)-3-Hexenylisobutyrat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allyl-heptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat;

- 11 -

Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamylxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol; 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenate;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B.; Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

der cyclischen Terpenalkohole wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthane-8-ol; Menthane-1-ol; Menthane-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenate;

der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B.; Menthon; Isomenthon; 8-Mercaptomenthan-3-on; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; Nootkaton; Dihydronootkaton; alpha-

Sinensal ; beta-Sinensal ; Acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-  
 5 Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-  
 10 Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

15 der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-  
 20 Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. ; 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-  
 25 Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-  
 30 Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

- 13 -

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. ; 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

- 5 der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. ; 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

- 10 der Ester cyclischer Alkohole wie z.B.; 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-  
15 indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methanooctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

- der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. ; Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-  
20 Methyl-dihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

- der araliphatischen Alkohole wie z.B. ; Benzylalkohol; 1-  
25 Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol;

- 14 -

3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. ; Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat;

der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxane; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-

Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

5 der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoesäure; Phenylelessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzyl-benzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethyl-phenylacetat; Methylcinnmat; Ethylcinnmat; Benzylcinnmat; Phenylethylcinnmat; Cinnamylcinnmat;  
 10 Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-  
 15 1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 5-Phenyl-3-methyl-2-pentensäurenitril; 5-Phenyl-3-methylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal  
 20 oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-  
5 Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-  
10 hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.;

In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Gesamtmenge an erfindungsgemäßen Acetalen vorteilhafterweise 0,05 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Parfümölm-  
15 Komposition.

Erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle können in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt für Parfümierungen eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethyl-  
20 citrat, Isopropylmyristat usw.

Des weiteren können erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle an einem Trägerstoff adsorbiert sein, der sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer und Cellulose-basierende Stoffe sein.



Erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluß-Komplexe oder als Extrusions-Produkte vorliegen und in dieser Form dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt werden.

- 5 Gegebenenfalls können die Eigenschaften der derart modifizierten Parfümöle durch sog "Coaten" mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.
- 10 Die Mikroverkapselung der Parfümöle kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien z.B. aus polyurethan-artigen Stoffen oder Weichgelatine, erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöle können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöl enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine,
- 15 Dextrin und pflanzliche Gummen verwendet werden können. Einschluß-Komplexe können z.B. durch Eintragen von Dispersionen von dem Parfümöl und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden. Extrusions-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, ggf. in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erfolgen.
- 20

- Erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form
- 25 verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extraits, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmitteln, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, flüs-
- 30

- 18 -

sigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbessern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebracht  
5 Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, Rasierschäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-,  
10 vom Wasser-in-Öl- und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Hautcremes- und -lotionen, Gesichtscresmes und -lotionen, Sonnenschutzcremes- und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -  
15 lotionen, Haarpflegeprodukten wie z.B. Haarsprays, Haargelen, festigen Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie kaltwellen und Haarglätzungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocremes, Produkten der dekorativen Kosmetik wie z.B. Lidschatten, Nagel-  
20 lacke, Make-ups, Lippenstifte, Mascara sowie von Kerzen, Lampenölen, Räucherstäbchen, Insektiziden, Repellentien, Treibstoffen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung (in ihren verschiedenen Aspekten) näher erläutern:

25 **Beispiele:**

Beispiel 1

Herstellung eines Isomerengemischs aus 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan (Isomer 1) und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan (Isomer 2)

- 19 -

a) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Toluol; Menge p-Toluolsulfonsäure = 1 g

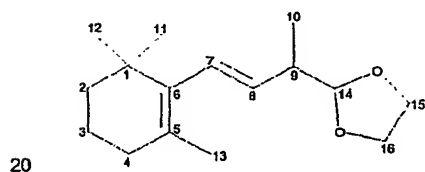
Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:3

5 103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 93g (1,5 Mol) Ethylenglykol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 3 g Soda hinzu und destilliert an einer  
10 20-cm Füllkörperkolonne. Bei 122-132°C/2,3-2,1 mbar resultieren 99 g Produkt, das zu 54% aus Isomer 1 und zu 8,3% Isomer 2 besteht, und das weitere Doppelbindungsisomere enthält.

Geruch: Pflaume, Feige, Aprikose, Damascon, angenehm fruchtig-süße Kombination

15 Zur Strukturbestimmung wurden die Isomere 1 und 2 durch Hochdruck-flüssig-Chromatographie getrennt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]-1,3-Dioxolan (Isomer 1)



$\delta(\text{ppm})$			J (Hz)	

- 20 -

0,980	s	3H		CH3 (11 oder 12)
0,982	s	3H		CH3 (11 oder 12)
1,10	d	3H	7,0	CH3 (10)
1,43	m	2H		CH2 (2)
1,59	m	2H		CH2 (3)
1,67	q	3H	0,9	CH3 (13)
1,96	t br	2H	6,4	CH2 (4)
2,50	ddqd	1H	1,1/ 4,1/ 6,9/ 8,0	CH (9)
3,86	m	2H		CH2 (15, 16)
3,95	m	2H		CH2 (15,16)
4,77	d	1H	4,2	CH (14)
5,36	dd	1H	7,8/ 16,0	CH (8)
5,91	d br	1H	16,0	CH (7)

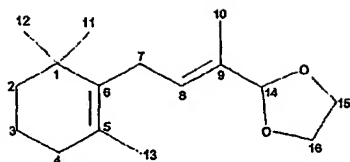
Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

interner Standard : Tetramethylsilan (TMS)

Frequenz: 400 MHz

- 5     2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]-1,3-Dioxolan (Isomer 2)

- 21 -



$\delta$ (ppm)			J (Hz)	
0,96	s	6H		2 *CH <sub>3</sub> (11,12)
1,42	m	2H		CH <sub>2</sub> (2)
1,53	s br	3H		CH <sub>3</sub> (13)
1,57	m	2H		CH <sub>2</sub> (3)
1,67	dt	3H	1,4/ 1,1	CH <sub>3</sub> (10)
1,91	t	2H	6,3	CH <sub>2</sub> (4)
2,78	d	2H	6,4	CH <sub>2</sub> (7)
3,90	m	2H		CH <sub>2</sub> (15,16)
4,01	m	2H		CH <sub>2</sub> (15,16)
5,08	d	1H	0,6	CH (14)
5,48	dqt	1H	0,6/ 1,4/ 6,4	CH (8)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

interner Standard : Tetramethylsilan (TMS)

- 22 -

Frequenz: 400 MHz

b) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Toluol; Menge p-Toluolsulfonsäure = 0,15 g

5 Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:3

103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 93 g (1,5 Mol) Ethylenglykol und 0,15 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt.  
10 Hierbei werden 39 g eines Wasser-Ethylenglykol-Gemisches abgetrennt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 30-cm Füllkörperkolonne. Man erhält 103 g Produkt, das zu 26% aus Isomer 1 und zu 43% aus Isomer 2 besteht.

15 Geruch: wie unter a) angegeben, jedoch weniger Impact und Charakter

c) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Cyclohexan; Menge p-Toluolsulfonsäure = 1 g

20 Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:3

103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 93g (1,5 Mol) Ethylenglykol, 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200g Cyclohexan 14 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 2,6 g Soda hinzu und destilliert an  
25

- 23 -

einer 20-cm Füllkörperkolonne. Es werden 90 g Produkt gewonnen, das zu 43% aus Isomer 1 und zu 22% aus Isomer 2 besteht.

d) Reaktionsparameter:    Schleppmittel:    Toluol;    Menge    p-Toluolsulfonsäure = 1 g

5    Molverhältnis    2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:1,3

103 g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 40,3 g (0,65 Mol) Ethylenglykol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Hierbei werden 25 g eines Wasser-Ethylenglykol-Gemisches abgetrennt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Toluol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend destilliert man am Dünnschichtverdampfer (Manteltemperatur = 197°C, Druck = 1,6 mbar) bei einer Kopf-  
15    temperatur von 125-140°C 98,5 g Rohprodukt ab, in dem 58,5% Isomer 1 und 7,8% Isomer 2 enthalten sind. Zum Rohdestillat fügt man 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 20-cm Füllkörperkolonne. Bei 121-125°C/1,5-1,9 mbar resultieren 65 g Produkt, das zu  
20    72% aus Isomer 1 und zu 8,4% aus Isomer 2 besteht, und das weitere Doppelbindungsisomere enthält.

e) Umisomerisierung

13 g eines Isomerengemisches, in dem 26% Isomer 1 und 52% Isomer 2 enthalten sind, werden mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 20 g Toluol 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen  
25    wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Mittels Kugelrohrdestillation werden 9,5 g Isomerengemisch erhalten, das zu 70% aus Isomer 1 und zu 7,5% aus Isomer 2 besteht.

#### Beispiel 2

- 24 -

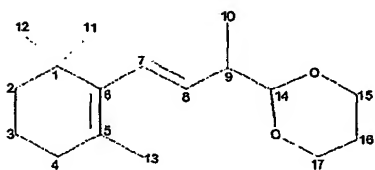
Herstellung eines Isomerengemisches mit 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxan als Hauptkomponente

103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal,  
 38 g (0,5 Mol) 1,3-Propandiol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit  
 5 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Ab-  
 kühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrock-  
 net. Man fügt 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 30-cm Füllkörperko-  
 lonne. Bei 122-126°C/1,6-0,82 mbar resultieren 81 g Produkt, das zu  
 66% aus 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-  
 10 Dioxan besteht und daneben weitere Doppelbindungsisomere enthält.

Geruch: Pflaume, Feige, Iris, Liebstock, Tee, würzig

Die Strukturbestimmung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxan



15

$\delta$ (ppm)			J (Hz)	
0,97	s	3H		CH3 (11 oder 12)



- 25 -

0,98	s	3H		CH3 (11 oder 12)
1,07	d	3H	6,9	CH3 (10)
1,31	d br	1H	13,3	CH (16)
1,43	m	2H		CH2 (2)
1,58	m	2H		CH2 (3)
1,67	q	3H	0,9	CH3 (13)
1,95	t	2H	6,3	CH2 (4)
2,06	ttd	1H	5,1/ 12,4/ 13,3	CH (16)
2,41	dqd	1H	4,9/ 6,9/ 8,0	CH (9)
3,74	dt	2H	2,6/ 12,1	CH2 (15,17)
4,11	m	2H		CH2 (15,17)
4,36	d	1H	4,9	CH (14)
5,36	dd	1H	8,0/ 16,0	CH (8)
5,87	d br	1H	16,0	CH (7)

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ 

interner Standard : Tetramethylsilan (TMS)

Frequenz: 400 MHz

Beispiel 3:

Erfindungsgemäße Riechstoffkomposition im Vergleich mit einer Basis-  
komposition:

## 3.1 Basiskomposition:

	Gew.-Teile
Aldehyd C 7 50% in PEA	1
Aldehyd C 8	0,7
Aldehyd C 9	1,2
Aldehyd C 10	1,5
Alkohol C 6 Kosher	2
Cire D'Abeille Abs.	2
Citral FF	8
Citronellal Supra	0,9
Citronellol Laevo	135
Citronellylacetat Extra	5
Citronellylformiat	2
Citronenoel Terpene Wonf	2
Dipropylenglykol	518,1

- 27 -

Estragol	7
Ethylheptylat	1
Ethylrizinoleat	15
Eugenol	2
Famesol 100%	3
Geranitril	20
Geraniumoel Bourbon	10
Geranylformiat Supra	1
Linalool	5
Myristinsäure	10
Nonylacetat	2
Octylacetat-1	2
Phenylacetaldehyd 50% DPG 2% DPG	5
Phenylethylacetat	15
Phenylethylformiat	4
Propylad	10
Rosenoxid L	0,3
Terpinenol-4 nat.	0,3

- 28 -

Tetrahydrogeraniol	8
--------------------	---

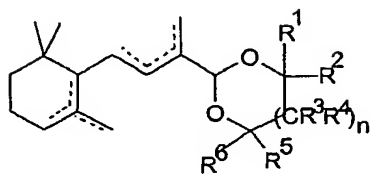
3.2 Die Zugabe von 200 g Produkt aus Beispiel 1 zu der Basiskomposition gemäß 3.1 bewirkt einen frischen, natürlichen und angenehmen Blüteneffekt. Die fruchtigen Elemente wirken abrundend und feminin, so dass ein sanfter Akkord resultiert.

5

- 29 -

Ansprüche:

## 1. Acetal der Formel I



I

5 wobei

die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl

n = 0 oder 1 ist und

10 am Ort einer gestrichelt dargestellten Linie zwischen zwei C-Atomen eine Einfachbindung oder Doppelbindung vorliegt,

wobei eine gegebenenfalls vorhandene Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist,

15 mit der Maßgabe, dass

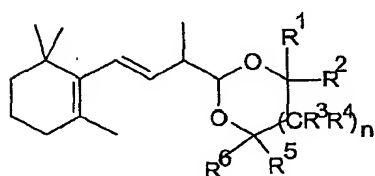
- die Zahl der Doppelbindungen, an denen ein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist
- die Zahl der Doppelbindungen, an denen kein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist.

- 30 -

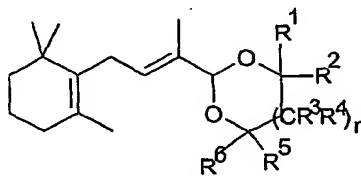
2. Acetal nach Anspruch 1, wobei

die Reste  $R^1$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl sind.

3. Acetal nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Acetal der nachfolgenden Formel IA oder IB entspricht:



IA



IB

wobei die jeweilige Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist.

4. Acetal nach Anspruch 3, wobei das Acetal

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan

oder

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan

ist.

5. Acetal nach einem der Ansprüche 1-4, herstellbar durch Acetalisierung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal.

6. Mischung von zwei oder mehr Acetalen nach einem der Ansprüche

1-4.

- 31 -

7. Verwendung eines Acetals nach einem der Ansprüche 1-5 oder einer Mischung von zwei oder mehr Acetalen nach Anspruch 6 (a) als Riechstoff oder (b) zur Herstellung einer Riechstoffmischung oder eines Parfüms.

5 8. Produkt, umfassend

- einen Träger oder ein Substrat sowie
- eine damit in direktem Kontakt stehende sensorisch wirksame Menge eines Acetals nach einem der Ansprüche 1-5 oder einer Mischung von zwei oder mehr Acetalen nach Anspruch 6.

10 9. Produkt nach Anspruch 8, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: alkoholischen Parfüms, Körperpflegeprodukten und im Haushalt zu verwendenden Reinigungs- oder Pflegeprodukten.

10. Produkt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Körperpflegeprodukte ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Seifen,  
15 Duschgelen, Shampoos, Badezusätzen, Hautcremes, Körperlotionen und Deodorantien, und die Reinigungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Waschmitteln, Wäscheweichspülern, Raumluftverbesserern und Reinigern.

11. Verfahren zur Herstellung eines Acetals nach einem der Ansprüche 1-  
20 5 oder einer Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal mit einem aliphatischen 1,2- oder 1,3-Diol unter Säurekatalyse und Wasserabscheidung umgesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das bei der Reaktion gebildete  
25 Wasser entfernt wird durch (a) Destillation, (b) azeotrope Destillation oder (c) azeotrope Destillation gemeinsam mit einem Schleppmittel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051360

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D319/06 C07D317/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	BAUER, KURT; GARBE, DOROTHEA; SURBURG, HORST: "Common Fragrance and Flavor Materials" 2001, WILEY-VCH VERLAG GMBH, XP002309270 cited in the application Seiten 63-64; Seite 83	1-12
A	WO 00/04009 A (GAUTSCHI MARKUS; GIVAUDAN ROURE INT (CH)) 27 January 2000 (2000-01-27) claim 1	1-12
A	US 5 753 609 A (GREEN CARTER B ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) claim 1	1-12
A	US 4 435 315 A (SCHAPER ULF-ARMIN ET AL) 6 March 1984 (1984-03-06) claim 1	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2004

Date of mailing of the international search report

27/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0004009	A	27-01-2000	BR 9906621 A	01-08-2000
			CA 2301170 A1	27-01-2000
			WO 0004009 A1	27-01-2000
			CN 1274355 T	22-11-2000
			EP 1023280 A1	02-08-2000
			JP 2002520405 T	09-07-2002
			US 6387431 B1	14-05-2002
			ZA 200000865 A	06-04-2001
US 5753609	A	19-05-1998	US 5545424 A	13-08-1996
			JP 3184075 B2	09-07-2001
			JP 8225564 A	03-09-1996
US 4435315	A	06-03-1984	DE 3004661 A1	13-08-1981
			BR 8100719 A	18-08-1981
			CA 1154683 A1	04-10-1983
			DE 3170361 D1	13-06-1985
			EP 0033928 A2	19-08-1981
			JP 56125308 A	01-10-1981
			MX 5821 E	27-07-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051360

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D319/06 C07D317/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BAUER, KURT; GARBE, DOROTHEA; SURBURG, HORST: "Common Fragrance and Flavor Materials" 2001, WILEY-VCH VERLAG GMBH, XP002309270 in der Anmeldung erwähnt Seiten 63-64; Seite 83	1-12
A	WO 00/04009 A (GAUTSCHI MARKUS; GIVAUDAN ROURE INT (CH)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) Anspruch 1	1-12
A	US 5 753 609 A (GREEN CARTER B ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Anspruch 1	1-12
A	US 4 435 315 A (SCHAPER ULF-ARMIN ET AL) 6. März 1984 (1984-03-06) Anspruch 1	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorene angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolf, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0004009	A	27-01-2000	BR 9906621 A	01-08-2000
			CA 2301170 A1	27-01-2000
			WO 0004009 A1	27-01-2000
			CN 1274355 T	22-11-2000
			EP 1023280 A1	02-08-2000
			JP 2002520405 T	09-07-2002
			US 6387431 B1	14-05-2002
			ZA 200000865 A	06-04-2001
US 5753609	A	19-05-1998	US 5545424 A	13-08-1996
			JP 3184075 B2	09-07-2001
			JP 8225564 A	03-09-1996
US 4435315	A	06-03-1984	DE 3004661 A1	13-08-1981
			BR 8100719 A	18-08-1981
			CA 1154683 A1	04-10-1983
			DE 3170361 D1	13-06-1985
			EP 0033928 A2	19-08-1981
			JP 56125308 A	01-10-1981
			MX 5821 E	27-07-1984